

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-285648

(43)Date of publication of application : 30.10.1990

(51)Int.Cl.

B01J 23/64

B01J 23/89

B01J 35/02

(21)Application number : 01-083983

(71)Applicant : NISSAN MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 04.04.1989

(72)Inventor : ETO YOSHIYUKI

## (54) EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST

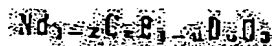
### (57)Abstract

PURPOSE: To obtain an exhaust gas purification catalyst having a high activity and durability by depositing platinum group metals in the carrier contg. a multiple oxide of perovskite type and the ceria of a high specific surface area having O<sub>2</sub> storage ability.

CONSTITUTION: The surface of a monolith carrier substrate is provided with a coating layer consisting of the powder of the partially stabilized rare earth zirconia with an oxidating activating multiple oxide of perovskite type shown by the formula I (wherein A is Sr or Ba, B is Pt or Pd, E is Mn or Cu, x is 0.1-0.5 and y is 0.001-0.01) deposited thereon, the activated alumina powder contg. platinum deposited cerium and the ceria powder of a high specific surface area. On this layer is provided a coating layer consisting of the aforesaid zirconia powder with a reduction activating multiple oxide of perovskite type shown by the formula II (wherein C is Ba or Sr, D is Pd or Ru, E is Mn or Cu, z is 0.1-0.5 and u is 0.04-0.06) deposited thereon, the activated alumina powder contg. palladium deposited zirconia and the aforesaid ceria power.



B



B

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-265648

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

B 01 J 23/64  
23/89  
35/02

識別記号

1 0 4 A  
A  
Z

庁内整理番号

8017-4G  
8017-4G  
6939-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)10月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 排ガス浄化用触媒

⑯ 特 願 平1-83983

⑰ 出 願 平1(1989)4月4日

⑱ 発 明 者 江 渡 義 行 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社  
内

⑲ 出 願 人 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 曉秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 排ガス浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

1. モノリス担体基材の表面に、次の一般式



(式中のAはSrまたはBa、BはPtまたはPd、EはMnまたはCu、xは0.1~0.5、yは0.001~0.01を示す)で表わされる酸化活性ペロブスカイト型複合酸化物を希土類部分安定化ジルコニア粉末上に担持して得た粉末と白金族金属の内、白金を担持したセリウムを包含する活性アルミナ粉末及び、高比表面積セリア粉末とより成るコート層とこの層上に次の一般式



(式中CはBaまたはSr、DはPdまたはRu、EはMnまたはCu、zは0.1~0.5、uは0.04~0.06を示す)で表わされる還元活性ペロブスカイト型複合酸化物を、希土類部分安定化ジルコニア粉末上に担持して得た粉末と、白金族金属の内、パラジウムを担持したジルコニアを包含する活性アルミナ粉末

と、高比表面積セリア粉末とより成るコート層を備えたことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の有害成分である炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を効率良く浄化する排ガス浄化用触媒に関する。

(従来の技術)

従来の排ガス浄化用触媒としては、セリウムを活性アルミナに適量添加させると、耐熱性が著しく向上する事から、例えば、特開昭52-116779号公報、特開昭54-159391号公報に開示されている様に、予めセリウムを含有させた活性アルミナ粉末を、モノリス担体基材の表面に付着させた後、白金、ロジウム、パラジウム等の単独又は、組合せてなる触媒活性金属を担持させた触媒が提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、この様な従来の排ガス浄化用触

媒にあっては、耐熱性を付与する為に転化するセリアが、自動車排ガスのごとき内燃機関から排出される高温ガスの下では、それ自身が熱によって結晶成長を起こし、安定な結晶構造をとり、酸素( $O_2$ )ストレージ能を低下させた、同時にアルミナの結晶成長をも起こす。この為、白金、ロジウム、パラジウム等の触媒成分がシンタリングを起こすと同時に、セリアとの相互作用をも失う結果、特にリッチ域(燃料過剰域)での活性を低下させる為、多量の貴金属を必要とするという問題点があった。

この発明は上記問題点を解決することを目的としている。

(課題を解決するための手段)

発明者はこの様な従来の問題点を解決すべく鋭意研究の結果モノリス担体基材表面に一般式 $ABO_3$ で表わされるペロブスカイト型複合酸化物の、AサイトにLa及び、BaまたはSrを、BサイトにMn及びPtまたはCuおよびPdを用いてなる酸化活性複合酸化物と、AサイトにNd及び、BaまたはSrを、B

サイトにMn及び、PdまたはCu及びRuを用いてなる還元活性複合酸化物を、希土類部分安定化ジルコニア上に担持した粉末と、Ptを担持したセリウムを包含する活性アルミナ及び、Pdを担持したジルコニウムを包含した活性アルミナ粉末と、高比表面積セリア粉末とより成るコート層を形成する事により、上記問題点を解決し得ることを見出しこの発明を達成するに至った。

以下、この発明を説明する。

先ず、構成を説明すると、本発明の排ガス浄化用触媒は、モノリス担体の表面に、卑金属複合酸化物特に、ペロブスカイト型複合酸化物と、 $O_2$ ストレージ能を持つ高比表面積セリアを含む触媒担体中に、触媒成分として白金族金属の内、Pt及び、Pd等を共存せしめたものである。

ここに用いるペロブスカイト型複合酸化物は、一般式 $ABO_3$ で表わされ、典型的な物としては、 $CaTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ が知られているが、本発明では、 $La_{1-x}A_xB_{1-y}B_zO_3$  (式中のAはBaまたはSr、BはPtまたはPd、EはMnまたはCuを示す) 及び

$Nd_{1-x}C_xE_{1-y}D_zO_3$  (式中のCはBaまたはSr、DはPdまたはRu、EはMnまたはCuを示す) で表わされるペロブスカイト型複合酸化物を用いる。尚上記 $La_{1-x}A_xE_{1-y}B_zO_3$ と $Nd_{1-x}C_xE_{1-y}D_zO_3$ においてEがMnの場合はBはPt、DはPdであり、EがCuの場合BはPd、DはRuであるのが好ましい。また上記式中のxは0.1~0.5、yは0.001~0.01、zは0.1~0.5、uは0.04~0.06の範囲の値で、この範囲を外れると、それぞれLa、Mn、Nd、Cuが単独で酸化物となり、触媒としての効果が弱くなってしまふ。

上記ペロブスカイト型複合酸化物は各金属の炭酸塩、酢酸塩又は硝酸塩を所定の化学量論比で混合し、焼成することによって得られる。

$O_2$ ストレージ能を持つ酸化物としては、代表的なものとしては酸化セリウムが知られているが、この他に、酸化プラセオジム、酸化テルビウム等をあげることができる。又、 $O_2$ ストレージ能は酸化物の比表面積に比例する事から、高比表面積を有する活性酸化物を用いる。

次に、本発明の触媒の製造方法を説明する。

先ず、活性アルミナ担体に、セリウムの硝酸塩水溶液を浸せき法等で所定量を担持し、乾燥した後、空気気流中 600℃で2時間焼成してセリウム担持活性アルミナを得る。得られたセリウム担持活性アルミナにジニトロジアンミン白金硝酸溶液を用いて白金を所定量担持した後、乾燥し、空気気流中 400℃で2時間程度焼成して白金担持活性アルミナを得る。次に、酸化ジルコニウム粉末にセリウムの硝酸塩溶液を用いて、浸せき法等によりセリウムを所定量担持した後、空気気流中850℃で2~3時間焼成して、希土類部分安定化ジルコニアを得る。得られた部分安定化ジルコニア粉末に、所望の酸化活性ペロブスカイト型複合酸化物を形成する各金属の硝酸塩を化学量論比担持し、空気気流中 850℃で5時間焼成してペロブスカイト型複合酸化物 ( $La_{1-x}A_xB_{1-y}B_zO_3$ ) を得る。以上の様にして得られた活性アルミナ、ペロブスカイト型複合酸化物と、高比表面積セリアとを、硝酸酸性ペーナイトゾルと共に混合粉砕して得られ

るスラリーを、コーゼライト質モノリス担体基材に塗布する。乾燥終了後、燃焼ガス気流中 400℃で焼成して触媒担体を得る。

次に活性アルミナ担体に、硝酸ジルコニウム溶液を用いて、ジルコニウムを所定量含浸担持し、乾燥した後、空気気流中 600℃で2時間焼成してジルコニウム担持活性アルミナを得る。得られた活性アルミナ担体に、硝酸パラジウムを所定量含浸担持して、パラジウム担持活性アルミナを得る。次に、前述同様希土類部分安定化ジルコニア粉末と所望の還元活性ペロブスカイト型複合酸化物を形成する各金属の硝酸溶液を化学量論量用いて、ペロブスカイト型複合酸化物 ( $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ ) 粉末を得る。上記触媒担体にパラジウムを含有する活性アルミナと、ペロブスカイト型複合酸化物粉末、高比表面積セリア粉末、硝酸酸性ペーナイトゾルを混合粉砕して得られるスラリーを塗布した後、乾燥し、燃焼ガス気流中 400℃で焼成して触媒を得る。

(作用)

次に作用を説明する。

排ガス中に含まれる有害成分の主たる物は、炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) の三成分であり、この三成分を一度に浄化処理する為に、Pt, Pd, Rh等の白金族金属が用いられている。これらの内、Pt, Rhは高価である為、安価なPdの利用が考えられている。しかしながら、Pdは還元雰囲気中で粒子成長しやすく、耐久性が劣る等の問題点がある。現在までのところ、高価なPt, Rhか又はPt, Rh、と一部Pdを組み合わせて用いるに留まっている。従って、本発明は、酸化活性ペロブスカイト型複合酸化物および還元活性ペロブスカイト型複合酸化物を利用する事により、安価なPdを用いた、高活性、高耐久性を有する排ガス浄化用触媒を提供する事を目的とした。

ペロブスカイト型複合酸化物は $\text{ABO}_3$ の基本組成を持ち、結晶学的にきわめて安定な構造であるが、構造変化を伴う事なく、A, B両サイトイオンの一部あるいは全部を、他のイオンと置換出来、それ

によって、特にBサイトイオンの異常原子価や、混合原子価を安定させ、全く別の性質を持つ金属酸化物としたり又、酸欠陥を導入する事で、高度の $\text{O}_2$ ストレージ能を持たせる事が出来る。

本発明で用いるペロブスカイト型複合酸化物は、上記特性を利用するもので、特に、Bサイトイオンの原子価制御を目的として、Aサイトイオンを希土類金属特にLa及びNdを用い、その一部をBa及びSrで置き換えている。一般にAサイトイオンを希土類金属と異原子価を持つ金属との組合せを行なうと、酸化活性が増大し、白金族金属系触媒に匹敵すると言われている。この理由は、異原子価の金属を置換する事で、Bサイトイオンの酸化状態や、酸素の格子欠陥量を制御出来る事は前述の通りであり、この結果、酸化活性に重要な吸着酸素を増加させる事になる。吸着酸素は、a) アルファー酸素; 800℃以下の幅広い温度範囲で脱離し、Aサイトイオンの部分置換によって生じる酸素空孔に吸着しており、b) ベータ酸素; 820℃付近で鋭いピーク状に脱離し、Bサイト金属の低原子

価への還元に対応すると言う2種が知られている。

以上の酸化活性を持つペロブスカイト型複合酸化物であるが、Bサイトに用いる遷移金属によって還元特性を持たせる事が出来る。

しかるに、その特性は、Bサイトに用いる金属本来の特性を増加させるだけで、本質的な異常原子の特性を持たない。従って、当該酸化物上に貴金属触媒を担持共存させるだけでは発明者の要求する触媒特性は得られない。

この為、Bサイト金属として用いる遷移金属の一部を、PtまたはPdで置換するか、或いはPdまたはRuで置換し酸化活性を強めると共に強力な還元活性を付与する事で、遷移金属のみでは得られない高活性な触媒を得る。

以上のようにして得られるペロブスカイト型複合酸化物と、白金族金属の内、酸化活性用および還元活性用にPdまたはPt及びPdを、セリウム担持活性アルミナまたはジルコニウム担持活性アルミナ粉末に直接担持した粉末と、それ自身が強力な $\text{O}_2$ ストレージ能を持つ高比表面積セリアとを、モ

ノリス担体表面にコーティングし触媒とする事で、高活性、高耐久性を有する排ガス浄化用触媒を得る。

触媒成分である貴金属量は通常の範囲で用いられる。

#### (実施例)

次に、本発明を、実施例、比較例および試験例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1

ガンマ又は、デルターアルミナを主成分とする活性アルミナ担体に、硝酸セリウム水溶液を、浸せき法を用い、セリウム金属として14重量%担持した。担持後150℃で3時間乾燥し、次いで空気気流中600℃で2時間焼成して、セリウム担持活性アルミナ担体を得た。得られたアルミナ担体にジニトロジアンミン白金硝酸溶液を用いてPtとして1.91重量%になる様に担持し、150℃で3時間乾燥した後、空気気流中400℃で2時間焼成して、白金担持活性アルミナ粉末を得た。次に、酸化ジ

ルコニウム粉末に硝酸セリウム溶液を用い、セリウムとして20重量%担持した後、150℃で3時間乾燥した後空気気流中850℃で2時間焼成して、希土類部分安定化ジルコニアを得た。得られたジルコニア粉末に硝酸ランタン、硝酸バリウム、硝酸マンガン、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液の混合溶液を浸せき法を用いて担持した後、酢酸アンモニウムで沈殿化し、乾燥した後、850℃で5時間焼成して、酸化活性ペロブスカイト型複合酸化物； $\text{LaO}_x$ 、 $\text{BaO}_x$ 、 $\text{MnO}_x$ 、 $\text{PtO}_x$ 、 $\text{O}_2$ を得た。

以上得られた白金担持活性アルミナ542gと、酸化活性ペロブスカイト型複合酸化物粉末588g、高比表面積酸化セリウム粉末735g、硝酸酸性ペーナイトゾル（ペーナイトアルミナ10重量%懸濁液に10重量% $\text{HNO}_3$ を加えて得られるゾル）2135gとをボールミルポットへ投入し、混合粉砕して得られたスラリーをモノリス担体基材（1.7L、400セル）にコーティングした。130℃で1時間乾燥した後、燃焼ガス気流中400℃で2時間焼成して触媒担体を得た。ここで得られる触媒担体のコート量は

272g/個に設定した。

次に、ガンマ又は、デルターアルミナを主成分とする活性アルミナ担体に硝酸ジルコニル溶液を用い、ジルコニウムとして3重量%になる様に担持し、乾燥後、空気気流中600℃で2時間焼成して、ジルコニウム担持活性アルミナを得た。得られた活性アルミナ担体に硝酸パラジウム溶液を用い、パラジウムとして3.8重量%担持した。乾燥後、空気気流中400℃で2時間焼成してパラジウム担持活性アルミナを得た。前述と同様に希土類部分安定化ジルコニアと硝酸ネオジム、硝酸バリウム、硝酸マンガン、硝酸パラジウム混合溶液とを用いて、還元活性ペロブスカイト型複合酸化物： $\text{NdO}_x$ 、 $\text{BaO}_x$ 、 $\text{MnO}_x$ 、 $\text{PdO}_x$ 、 $\text{O}_2$ を得た後、パラジウム担持活性アルミナ542g、ペロブスカイト粉末588g、高比表面積セリア粉末735g、硝酸酸性ペーナイトゾル2135gを混合粉砕して得たスラリーを、前記触媒担体にコーティングし、乾燥した後、400℃で2時間燃焼ガス気流中で焼成した。この時のコート量は68g/個とし触媒1を得た。

#### 比較例1

比較の為、コーティング層に加える複合酸化物をLa及び、Mnから作られる $\text{LaMnO}_3$ と、Nd及び、Mnから作られる $\text{NdMnO}_3$ を用いた以外は実施例1と同様にして触媒2を得た。

#### 実施例2

実施例1における酸化活性複合酸化物が $\text{LaO}_x$ 、 $\text{BaO}_x$ 、 $\text{MnO}_x$ 、 $\text{PtO}_x$ であり還元活性複合酸化物が $\text{NdO}_x$ 、 $\text{BaO}_x$ 、 $\text{MnO}_x$ 、 $\text{PdO}_x$ である以外は同様にして触媒3を得た。

#### 実施例3

実施例1における酸化活性複合酸化物が $\text{LaO}_x$ 、 $\text{SrO}_x$ 、 $\text{MnO}_x$ 、 $\text{PtO}_x$ であり還元活性複合酸化物が $\text{NdO}_x$ 、 $\text{SrO}_x$ 、 $\text{MnO}_x$ 、 $\text{PdO}_x$ である以外は同様にして触媒4を得た。

#### 実施例4

実施例1における還元活性複合酸化物が $\text{NdO}_x$ 、 $\text{SrO}_x$ 、 $\text{MnO}_x$ 、 $\text{PtO}_x$ である以外は同様にして触媒5を得た。

#### 比較例2

特開昭52-116779号公報に記載されている方法に従って、シリカゲル2653g、活性アルミナ粉末担体に硝酸セリウム水溶液を含浸乾燥した後、空気気流中600℃で1.5時間焼成して得た、セリウムを金属換算で3重量%担持したアルミナ粉末1437gをボールミルポットに投入し、6時間混合粉砕した後、得られたスラリーをコージエライト質担体基材(400セル、1.7L容量)にコーティングし、乾燥した後650℃で2時間焼成した。この時のコート量は340g/個に設定した。さらにこの担体を塩化白金酸と塩化ロジウムの混合水溶液に浸せきし、担体1個当りPt:1.91g、Rh:0.191gを担持し、その後H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>気流中で還元した。この後600℃で2時間焼成して触媒6を得た。

#### 比較例3

特開昭54-159391号公報に記載されている方法に従って、アルミナゾル2563g、活性アルミナ粉末1437gをボールミルポットに投入し、6時間混合粉砕した後、モノリス担体基材(400セル、1.7L容量)にコーティングし、乾燥した後650℃で2

時間焼成した。この時のコーティング量は340g/個に設定した。

次いで、硝酸セリウム水溶液を用い、セリウムを金属換算で28g付着させた。

その後、120℃で3時間乾燥し、空気気流中600℃で2時間焼成した。さらにこの後、塩化白金酸と塩化ロジウムの混合水溶液に浸せきして、担体1個当りPt:1.91g、Rh:0.191gになる様に担持した後、空気気流中で焼成して触媒7を得た。

#### 試験例1

実施例1、2、3、4及び、比較例1、2、3で得た触媒を下記条件で実車耐久(エンジン耐久)を行い、10モードエミッション浄化率、温度特性を測定した結果は、表1:10モード浄化率、第1図:A/Pフィッシュバックで示した。

#### エンジン耐久条件

触媒	一体型貴金属担持触媒		
触媒出口温度	700℃		
空間速度	約65,000Hr <sup>-1</sup>		
耐久時間	100時間		
エンジン	排気量2,000CC		
燃料	無鉛ガソリン		
耐久中入口エミッション	CO	0.4~0.6%	
	O <sub>2</sub>	0.5±0.1%	
	NO	1,200ppm	
	HC	2,300ppm	
	CO <sub>2</sub>	14.9±0.1%	

#### 性能評価車両

車両	スカイライン(日産自動車 製・乗用車)
排気量	2,000cc

表 1

性能評価結果・10モードエミッション浄化率

触媒No.	担持量g/触媒・個					浄化率 $\sqrt{\eta_{CO} \times \eta_{NO}}$
	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Pt	Pd	Rh	
1	100	125	1.50	0.71	—	98.2%
2	100	125	1.50	0.71	—	76.5%
3	100	125	1.50	0.71	—	99.0%
4	100	125	1.50	0.71	—	97.5%
5	100	125	1.50	0.71	—	98.7%
6	0	9.2	1.91	—	0.19	68.5%
7	0	28	1.91	—	0.19	65.6%

尚、本ペロブスカイト型複合酸化物中には、Pt:0.316~0.63g、Pd:0.34~0.45g/触媒1個当り、を包含している。

#### 実施例5

ガンマ又は、デルターアルミナを主成分とする活性アルミナ担体に、硝酸セリウム水溶液を、浸

せき法を用い、セリウム金属として14重量%担持した。担持後150℃で3時間乾燥し、次いで空気気流中600℃で2時間焼成して、セリウム担持活性アルミナ担体を得た。得られたアルミナ担体にジニトロジアンミン白金硝酸溶液を用いてPtとして1.91重量%になる様に担持し、150℃で3時間乾燥した後、空気気流中400℃で2時間焼成して、白金担持活性アルミナ粉末を得た。次に、酸化ジルコニウム粉末に硝酸セリウム溶液を用い、セリウムとして20重量%担持した後、150℃で3時間乾燥した後空気気流中850℃で2時間焼成して、希土類部分安定化ジルコニアを得た。得られたジルコニア粉末に硝酸ランタン、硝酸バリウム、硝酸銅、ジニトロジアンミン白金硝酸溶液の混合溶液を浸せき法を用いて担持した後、硫酸アンモニウムで沈殿化し、乾燥した後、850℃で5時間焼成して、酸化活性ペロブスカイト型複合酸化物： $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{PdO}$ 、 $\text{O}_2$ を得た。

以上得られた白金担持活性アルミナ542gと、酸化活性ペロブスカイト型複合酸化物粉末588g、高

比表面積酸化セリウム粉末735g、硝酸酸性ペーマイトゾル（ペーマイトアルミナ10重量%懸濁液に10重量% $\text{HNO}_3$ を加えて得られるゾル）2135gとをボールミルポットへ投入し、混合粉砕して得られたスラリーをモノリス担体基材（1.7L、400セル）にコーティングした。130℃で1時間乾燥した後、燃焼ガス気流中400℃で2時間焼成して触媒担体を得た。ここで得られる触媒担体のコート量は272g/個に設定した。

次に、ガンマ又は、デルターアルミナを主成分とする活性アルミナ担体に硝酸ジルコニル溶液を用い、ジルコニウムとして3重量%になる様に担持し、乾燥した後、空気気流中600℃で2時間焼成して、ジルコニウム担持活性アルミナを得た。得られた活性アルミナ担体に硝酸パラジウム溶液を用い、パラジウムとして3.8重量%担持した。乾燥後、空気気流中400℃で2時間焼成してパラジウム担持活性アルミナを得た。前述と同様に希土類部分安定化ジルコニアと硝酸ネオジム、硝酸バリウム、硝酸銅、硝酸ルテニウム混合溶液とを用

いて、還元活性ペロブスカイト型複合酸化物： $\text{NdO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{O}_2$ を得た後、パラジウム担持活性アルミナ542g、ペロブスカイト粉末588g、高比表面積セリア粉末735g、硝酸酸性ペーマイトゾル2135gを混合粉砕して得たスラリーを、前記触媒担体にコーティングし、乾燥した後、400℃で2時間燃焼ガス気流中で焼成した。この時のコート量は68g/個とし触媒8を得た。

#### 比較例4

比較のため、コーティング層中に加える複合酸化物をLa及び、Cuから作られる $\text{LaCuO}_3$ と、Nd及び、Cuから作られる $\text{NdCuO}_3$ を用いた以外は実施例1と同様にして触媒9を得た。

#### 実施例6

実施例1における酸化活性複合酸化物が $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{PdO}$ 、 $\text{O}_2$ であり還元活性複合酸化物が $\text{NdO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{O}_2$ である以外は同様にして触媒10を得た。

#### 実施例7

実施例1における酸化活性複合酸化物が

$\text{LaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{PdO}$ 、 $\text{O}_2$ であり還元活性複合酸化物が $\text{NdO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{O}_2$ である以外は同様にして触媒11を得た。

#### 実施例8

実施例1における還元活性複合酸化物が $\text{NdO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{O}_2$ である以外は同様にして触媒12を得た。

その後、120℃で3時間乾燥し、空気気流中600℃で2時間焼成した。さらにこの後、塩化白金酸と塩化ロジウムの混合水溶液中に浸せきして、担体1個当りPt:1.91g、Rh:0.191gになる様に担持した後、空気気流中で焼成して触媒12を得た。

#### 試験例2

実施例5、6、7、8及び、比較例4で得た触媒を試験例1と同様の条件で実車耐久（エンジン耐久）を行い、10モードエミッション浄化率、温度特性を測定した結果は、表2：10モード浄化率、第2図：A/Fフィッシュバックで示した。表2および第2図には比較のために比較例2と3の結果を併記する。

表 2  
性能評価結果・10モードエミッション浄化率

触媒No	担持量g/触媒・個					浄化率 $\sqrt{\eta_{CO} \times \eta_{NO}}$
	ペロブスカイト	CeO <sub>2</sub>	Pt	Pd	Rh	
8	100	125	1.50	0.71	—	97.6%
9	100	125	1.50	0.71	—	74.2%
10	100	125	1.50	0.71	—	99.3%
11	100	125	1.50	0.71	—	98.2%
12	100	125	1.50	0.71	—	98.5%
6	0	9.2	1.91	—	0.19	68.5%
7	0	28	1.91	—	0.19	65.6%

尚、本ペロブスカイト型複合酸化物中には、  
Pd: 0.993 ~ 1.973g, Ru: 0.235g ~ 0.47g/触媒  
1個当り、を包含している。

(発明の効果)

以上説明して来た様に、この発明によれば、その構成を触媒活性成分たる貴金属を包含するコート層に、耐熱性に優れ且つ、それ自身が触媒活性

を持つペロブスカイト型複合酸化物とO<sub>2</sub>ストレージ能の強い高比表面積セリアとを共存させた為、ペロブスカイト型複合酸化物の持つ触媒活性と、高比表面積セリアの強力なO<sub>2</sub>ストレージ性により、還元雰囲気下では耐久性の劣るPdを有効に使用する事が可能になった。

この為、触媒成分たる貴金属の内、特にRhを使用しない事から、触媒コストの大幅な低減を図れると言う効果が得られた。

#### 4. 図面の簡単な説明

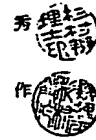
第1図は触媒1~7の浄化率をA/F フィッシュバックで示した曲線図、

第2図は触媒8~12と触媒6, 7の浄化率をA/F フィッシュバックで示した曲線図である。

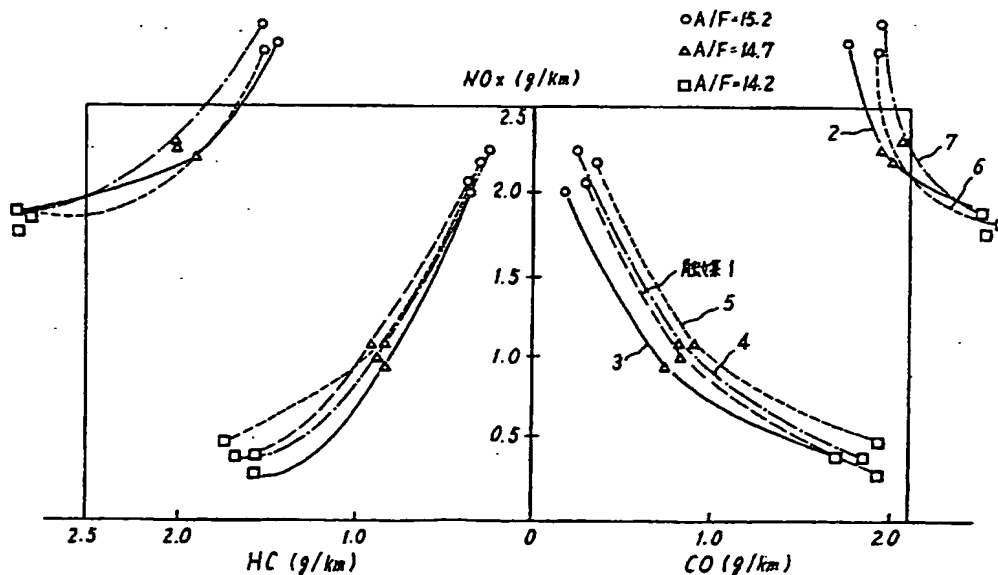
特許出願人 日産自動車株式会社

代理人弁理士 杉 村 暁

同 弁理士 杉 村 興

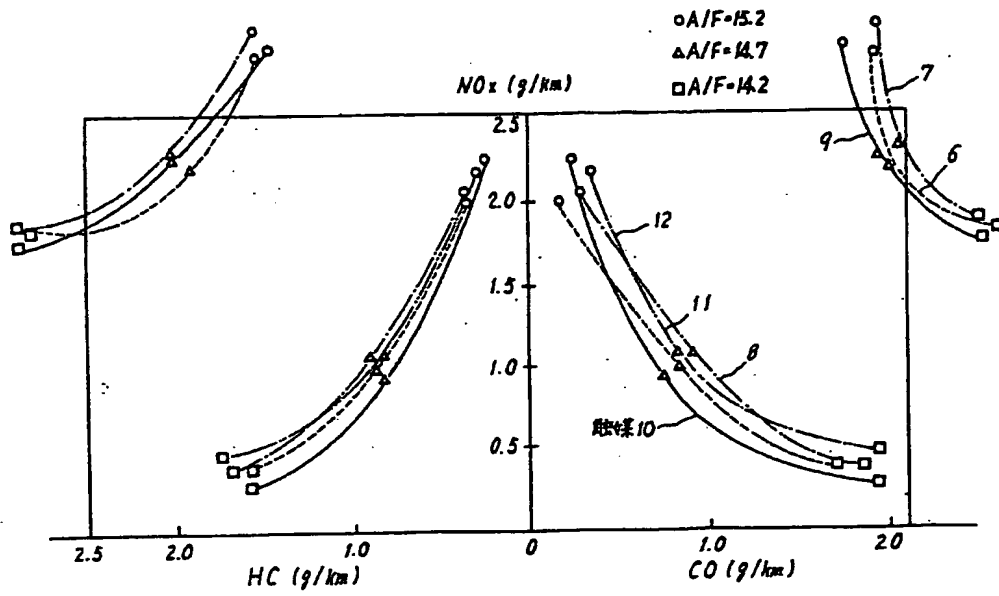


第 1 図





第 2 図



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-241552

(43)Date of publication of application : 22.10.1987

(51)Int.Cl.

B01J 21/04

B01D 53/36

B01J 32/00

(21)Application number : 61-082285

(71)Applicant : CATALER KOGYO KK

(22)Date of filing : 11.04.1986

(72)Inventor : KAWAI TAKAO  
AIHARA RYOICHIRO  
SATO MASAYASU

### (54) MONOLITHIC CATALYST CARRIER FOR PURIFYING EXHAUST GAS

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the high-temp. durability of the titled carrier by providing a coated layer contg.  $\alpha$ -alumina and  $\theta$ -alumina and contg.  $\geq 1$  kind among  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\kappa$ -,  $\chi$ -, and  $\rho$ -alumina on a substrate to form the catalyst carrier.

CONSTITUTION: The coated layer contg.  $\alpha$ -alumina and  $\theta$ -alumina and contg.  $\geq 1$  kind among  $\gamma$ -alumina,  $\delta$ -alumina,  $\kappa$ -alumina,  $\chi$ -alumina, and  $\rho$ -alumina is formed on the monolithic carrier of cordierite, mullite, etc., to form the catalyst carrier. Since the catalyst carrier contains a sufficient amt. of the activated alumina among  $\delta$ -,  $\gamma$ -,  $\kappa$ -,  $\chi$ -, and  $\rho$ -alumina each having  $\geq 50\text{m}^2/\text{g}$  specific surface, a catalyst carrier having a sufficient specific surface of  $\geq$ about  $30\text{m}^2/\text{g}$  can be obtained. As a result, noble metals can be deposited on the carrier sufficiently and highly dispersedly.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office